

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : B01J 2/00, B05D 1/02, C23C 18/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/59622 (43) Date de publication internationale: 12 octobre 2000 (12.10.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00771 (22) Date de dépôt international: 28 mars 2000 (28.03.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/04175 2 avril 1999 (02.04.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (FR/FR); 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PESSEY, Vincent [FR/FR]; 30, rue Terrasson, F-33800 Bordeaux (FR). CANSELL, François [FR/FR]; 24, avenue Fanning La- fontaine, F-33600 Pessac (FR). CHEVALIER, Bernard [FR/FR]; Résidence Lahire, Appt 656, Rue H. de Montherlant, F-33400 Talence (FR). WEILL, François [FR/FR]; 36, avenue de l'Eau Vive, F-33127 Martignas (FR). ETOURNEAU, Jean [FR/FR]; 7, chemin de Peyre, F-33610 Cestas (FR). (74) Mandataires: SUEUR, Yvette etc.; 109, boulevard Hauss- mann, F-75008 PARIS (FR).	(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reques.</i>	

English abstract
of Document 2)(54) Title: **METHOD FOR COATING PARTICLES**(54) Titre: **PROCEDE POUR L'ENROBAGE DE PARTICULES**

(57) Abstract

The invention relates to a method for coating particles and particles thus obtained. According to the inventive method, the particles that are to be coated and at least one organo-metallic complex precursor of the coating material are brought into contact with each other in a liquid containing one or several solvents, whereby said particles are maintained in a dispersion in the liquid which is subjected to temperature conditions and supercritical pressure or slightly sub-critical pressure conditions; the precursor of the coating material is transformed in such a way that it is deposited onto the particles, whereupon the liquid is placed in temperature and pressure conditions so that it can eliminate the solvent in a gaseous state. The invention can be used to coat nanometric particles in particular.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé pour l'enrobage de particules et les particules obtenues. Le procédé consiste à mettre en contact dans un fluide contenant un ou plusieurs solvants, les particules à enrober et au moins un précurseur complexe organo-métallique du matériau d'enrobage, lesdites particules étant maintenues en dispersion dans le fluide soumis à des conditions de température et de pression supercritiques ou légèrement sous-critiques; à provoquer au sein du fluide, la transformation du précurseur du matériau d'enrobage de sorte qu'il se dépose sur les particules; puis à mettre le fluide dans des conditions de température et de pression telles que le fluide soit à l'état gazeux pour éliminer le solvant. Application à l'enrobage de particules nanométriques.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-541320

(P2002-541320A)

(43) 公表日 平成14年12月3日 (2002. 12. 3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 3 C 24/08		C 2 3 C 24/08	C 4 G 0 0 4
B 0 1 J 2/00		B 0 1 J 2/00	B 4 K 0 1 8
3/00		3/00	A 4 K 0 4 4
B 2 2 F 1/02		B 2 2 F 1/02	D 5 D 0 0 6
			E
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2000-609177(P2000-609177)	(71) 出願人	サントル・ナショナル・ドゥ・ラ・ルシエルシュ・シャンティフィク
(86) (22) 出願日	平成12年3月28日 (2000. 3. 28)		フランス国 エフ-75016 バリ、リュ・ミシェル・アンジュ、3
(85) 翻訳文提出日	平成13年10月2日 (2001. 10. 2)	(72) 発明者	ベシー、ヴァンサン
(86) 国際出願番号	P C T / F R 0 0 / 0 0 7 7 1		フランス国 エフ-33800 ボルドー、リュ テラソン、30
(87) 国際公開番号	W O 0 0 / 5 9 6 2 2	(72) 発明者	カンセル、フランソワ
(87) 国際公開日	平成12年10月12日 (2000. 10. 12)		フランス国 エフ-33600 ペサック、アヴェニユー ファニング ラ フォンテン、24
(31) 優先権主張番号	9 9 / 0 4 1 7 5	(74) 代理人	弁理士 小栗 昌平 (外4名)
(32) 優先日	平成11年4月2日 (1999. 4. 2)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), J P, U S		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 粒子をコーティングするための方法

(57) 【要約】

本発明は粒子をコーティングする方法およびそれにより得られる粒子に関する。本発明の方法によれば、コーティングされる粒子とコーティング材料の少なくとも1種の有機金属錯体とを1種または数種の溶媒を含む液中で互いに接触させ、その際、温度状態および超臨界圧力またはわずかに臨界未満の圧力状態とした流体の中で前記の粒子が分散状態に維持されており；コーティング材料の前駆体は、粒子上に析出するように転化され、それからその流体を溶媒が気相状態で除去されるような温度および圧力状態におく。本発明は特に、ナノメートルサイズの粒子のコーティングに使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子の表面または多孔質粒子の細孔内にコーティング材料の膜を析出させるための方法であって、

a) 一方ではコーティングされる粒子と、他方ではコーティング材料の有機金属錯体である前駆体であって、有機金属錯体であってもそうでなくてもよい1種以上の追加の前駆体と随意に組み合わせてもよい前駆体とを、1種以上の溶媒を含む流体中で接触させ、前記粒子を超臨界またはわずかに臨界未満の温度および圧力状態の流体中に分散させ、

b) その流体内で、コーティング材料の前駆体を転化させて、それを粒子の上に析出させ、

c) 溶媒を除去するためにその流体を気体状態とするように、流体の温度と圧力条件にすることを含んでいることを特徴とする方法。

【請求項2】 コーティング材料の前駆体が熱的な方法によって転化されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 コーティング材料の前駆体が化学反応を使用した方法によって転化されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記溶媒が、標準温度および標準圧力条件のもと、すなわち25℃、0.1MPaで気体または液体である化合物から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記溶媒が、水、標準温度および標準圧力状態で液体である、炭素原子5～20個を有するアルカン類、炭素原子5～20個を有するアルケン類、炭素原子4～20個を有するアルキン類、アルコール類、ケトン類、液状エーテル類、エステル類、塩素化炭化水素類およびフッ素化炭化水素類、石油溜分からの溶媒類、およびそれらの混合物から選ばれることを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項6】 前記溶媒が、二酸化炭素、アンモニア、ヘリウム、窒素、亜酸化窒素、六フッ化硫黄、炭素原子1～5個を有する気体状アルカン類、炭素原子2～4個を有する気体状のアルケン類、気体状のジエン類、フッ素化炭化水素類およびそれらの混合物から選択することを特徴とする、請求項4に記載の方法

。

【請求項7】 コーティングされる粒子が、溶媒 S_1 に溶解された少なくとも1種のコーティング材料の前駆体を含み超臨界状態またはわずかに臨界未満の温度および圧力状態におかれた流体中に導入されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項8】 コーティングされる粒子がコーティングされる場所で調製されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項9】 コーティングされる粒子の前駆体を少なくとも1種含む流体を調製し、該流体を超臨界またはわずかに臨界未満の温度および圧力状態におき、該粒子が単一または複数の前駆体を変性させて形成されて分散状態に維持され、そしてコーティング材料の前駆体を少なくとも1種含む、超臨界温度および圧力状態になっている流体と形成された粒子とを接触させることを特徴とする、請求項8に記載の方法。

【請求項10】 流体がコーティング材料の前駆体を数種類含み、それらを連続的に転化させることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項11】 コーティング材料の前駆体が金属アセチルアセトネートから選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項12】 コーティング材料の前駆体が銅アセチルアセトネートおよび銅ヘキサフルオロアセチルアセトネートから選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項13】 前記反応混合物に酸素が完全に存在しないことを特徴とする金属コーティングを析出させるための請求項1に記載の方法。

【請求項14】 前記反応混合物に酸化剤を含むことを特徴とする金属酸化物コーティングを析出させるための請求項1に記載の方法。

【請求項15】 前記反応混合物にアンモニア溶液を含むことを特徴とする窒化物コーティングを析出させるための請求項1に記載の方法。

【請求項16】 請求項1～15のいずれかに記載の方法によって得られるコーティングされた粒子。

【請求項17】 銅、酸化銅または窒化銅でコーティングされていることを

特徴とする、コアがニッケル、シリカ、 SmCo_5 合金または酸化鉄でその直径が1 nmから100 μm の間の粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は粒子をコーティングするための方法およびそれにより得られるコーティングされた粒子に関する。

【0002】

(背景技術)

コア・シェル型の粒子には二つの利点がある。その一つは、コア・シェル型粒子は、ナノ粒子の形で分散させることによって材料の比表面積を増大させそれにより活性を著しく上げることが可能となるし、また保護層によってある粒子を他の粒子から単離させたり、媒体の性質を改質したりすることが可能となる。また別な利点として、有機、鉱物質またはハイブリッドな複合体を作る際に、粒子をコーティングすることによって、粒子にマトリックスへの親和性を持たせることが可能となる。例をあげれば、たとえば、データ処理の分野でデータを記録させるためのナノメータ磁性粒子への使用がある。また別の例をあげれば、電子工学の分野ではんだのバインダーとして粒子が使用できる。医薬の分野では、有機物質でコーティングした磁性粒子が使用される。

【0003】

基材の上に薄層を析出させることについては、各種の方法が知られている。特に効果的な方法としては、通常よりは高い圧力および温度に上げた流体、特に臨界圧力および臨界温度に非常に近い状態にまで上げた流体を使用するものがある。これらの方法では反応器の中で、一般的には加熱された面状の基材の上に膜を析出させるが、その際に膜を構成するための化合物の前駆体を含む超臨界流体を使用し、この前駆体は転化させてから基材の上に析出させ、流体のための溶媒は圧力を低下させることによって反応器から除去される。

【0004】

たとえば、「オレグ・A・ルシェフ (Oleg A. Louchev) ら、ジャーナル・オブ・クリスタル・グロウス (J. of Crystal Growth)、155 (1995)、276-285」に記載された方法では、銅

の前駆体としての銅ヘキサフルオロアセチルアセトネートを含む超臨界流体を用いて高圧下で、反応器中に入れたシリコングリッドからなる加熱基材の上に銅を析出させている。前駆体の転化は温度を約600～800℃に上昇させて行なうが、これにより前駆体の有機部分が熱分解されるが、これは基材を炭素および酸素で汚染する。

【0005】

「J. F. ボケット (Bocquet) ら、サーフェス・アンド・コーティング・テクノロジー (Surface and Coating Technology)、70 (1994)、73-78」には、反応器中に入れた加熱した基材の上に金属酸化物 (TiO_2) の膜を析出させる方法について述べているが、ここでは加圧反応器へ TiO_2 の前駆体の超臨界溶液を入れて使用している。

【0006】

米国特許A第5 789027号 (1996) には、基材の表面あるいは多孔性固体の内部に材料を析出させる方法が記載されている。この方法は、超臨界状態下で溶媒中に材料の前駆体を溶解させ、基材または多孔性固体をこの超臨界溶液と接触させ、前駆体を転化させる反応剤を加え、これにより基材の表面あるいは多孔性固体の内部に材料を析出させ、そして次ぎに圧力を下げて溶媒を除去することからなっている。

【0007】

「ヤ=ピン・スン (Ya-Ping Sun) ら、ケミカル・フィジックス・レターズ (Chemical Physics Letters)、288 (1998)、585-588」には、ポリビニルピロリドンの膜をコーティングしたCdSのナノ粒子の製法が記載されている。 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ のアンモニア溶液を超臨界温度・圧力状態にし、ポリビニルピロリドン (PVP) を含む Na_2S 溶液中で、室温で急激に膨張させる。この膨張によって $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ の沈殿が発生し、この $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ が Na_2S と反応して、それによりCdSのナノ粒子が生成する。 Na_2S 溶液にPVPが含まれているので、得られるCdS粒子はPVPでコーティングされることになる。しかしながら、コーティングされる粒子を形成させるために急激な膨張をさせるのは、簡単に実施できることではな

い。というのも、粒子の前駆体をノズルに通す工程があるからである。非常に微量のものをその都度ノズルを通して処理することになるので、閉塞の危険性が無視できない。さらに、急激な膨張は、膨張前には超臨界溶媒に溶解させた粒子の前駆体に限られる。最後に、急激な膨張は圧力を急に低下させることにより達成されるが、その場合、圧力低下により顕著な温度低下がおきるので、ノズル温度を精密に調節する必要がある。

【0008】

本発明の目的は、コーティング化合物の前駆体を使用することによって、多孔質または非孔質の粒子に簡単かつ信頼性のおけるコーティングをすることが可能なような方法を提供することである。

【0009】

(発明の開示)

上記が、本発明の主題が粒子の表面または多孔質粒子の細孔内にコーティング材料の膜を析出させるための方法である理由である。この方法は、

粒子の表面または多孔質粒子の細孔内にコーティング材料の膜を析出させるための方法であって、

- a) 一方ではコーティングされる粒子と、他方ではコーティング材料の有機金属錯体である前駆体であって、有機金属錯体であってもそうでなくてもよい1種以上の追加の前駆体と随意に組み合わせてもよい前駆体とを、1種以上の溶媒を含む流体中で接触させ、前記粒子を超臨界またはわずかに臨界未満の温度および圧力状態の流体中に分散させ、
- b) その流体内で、コーティング材料の前駆体を転化させて、それを粒子の上に析出させ、
- c) 溶媒を除去するためにその流体を気体状態とするように、流体の温度と圧力条件にすることを含んでいることを特徴とする方法である。

【0010】

(発明を実施するための最良の形態)

本発明の文脈においては、「粒子」という用語は、形状の如何に関わらず、平均粒子径が1 mmより小さいものを指すと理解されたい。本発明の方法は、非常

にサイズが小さい粒子、特にナノメートルサイズの粒子およびマイクロメートルサイズの粒子、さらに詳しくは平均粒子径が1 nmから100 μ mの粒子をコーティングするのに特に適している。この方法はまた、複雑な形状を持つ粒子をコーティングするのに非常に適している。これらの粒子は単一の化合物または化合物の混合物からできている。それらの組成物は、鉱物質化合物、有機化合物または有機および鉱物質化合物の混合物であってよい。混合化合物からなる粒子は、実質的に均質な粒子であってよい。しかしながら、コアを形成する化合物と外層を形成する化合物が異なっているような不均質な粒子であってもよい。

【0011】

本発明の文脈においては、コーティングされる粒子とコーティング材料の前駆体を含む流体は超臨界またはわずかに臨界未満の温度および圧力状態下に置かれる。「超臨界状態」という用語は、その温度が臨界温度 T_c よりも高く、その圧力が臨界圧力 P_c よりも高いような状態を意味していると理解されたい。「わずかに臨界未満の状態」という用語は、反応混合物のガスがすべて液相に溶解しているような温度 T および圧力 P の状態を意味していると理解されたい。超臨界およびわずかに臨界未満の状態は、反応混合物を含む流体全体の臨界点 P_c および T_c での圧力および温度に関係づけて定義される。それらの値は通常、 $0.5 < T_c/T < 2$ および $0.5 < P_c/P < 3$ の範囲にある。反応混合物には1種以上の溶媒と、溶液または懸濁液の形になった各種の化合物が含まれる。第一近似としては、そのような流体の臨界温度と臨界圧力は、流体内の大部分を占める溶媒のそれらに極めて近く、超臨界またはわずかに臨界未満の状態は、その大部分を占めている溶媒の臨界温度および臨界圧力に関係づけて定義される。一般的には、流体の温度は50～600℃、好ましくは100～300℃であり、流体の圧力は0.2～60 MPa、好ましくは0.5～30 MPaである。コーティング材料の前駆体に応じて特定の値を選定する。

【0012】

コーティングされる粒子は、機械的攪拌、自然対流または強制対流、超音波の作用、磁場の発生、電場の発生、あるいはこれらの手段のいくつかを組み合わせ、反応混合物中での分散を保たせる。超音波法によって粒子を分散させておく

場合には、超音波を用いるのが好ましく、その周波数は20kHz～1MHzである。磁場を用いて粒子を分散させておく場合には、2テスラ以下の強度の直流または交流磁場を反応混合物にかける。

【0013】

反応混合物は本質的には1種以上の溶媒からなり、その中にコーティング材料の前駆体を溶解させ、粒子を懸濁させる。溶媒としては、標準の温度および圧力状態、すなわち25℃、0.1MPaで気体または液体である化合物を用いることができる。たとえば溶媒は水または、標準の温度および圧力条件下で液体の有機溶媒、またはそれらの溶媒の混合物であってよい。標準の温度および圧力条件下で液体である溶媒の例をあげると、炭素原子5～20個を有するアルカン類であって標準の温度および圧力条件下で液体のもの、さらに詳しくはn-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタンおよびオクタン；炭素原子5～20個を有するアルケン類；炭素原子4～20個を有するアルキン類；アルコール類、さらに詳しくはメタノールおよびエタノール；ケトン類、特にアセトン；液状エーテル類、エステル類、塩素化炭化水素類およびフッ素化炭化水素類；石油溜分からの溶媒類、たとえば石油エーテル、およびそれらの混合物などがある。標準の温度および圧力条件下で気体である溶媒の例をあげると、二酸化炭素、アンモニア、ヘリウム、窒素、亜酸化窒素、六フッ化硫黄、炭素原子1～5個を有する気体状アルカン類（たとえば、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタンおよびネオペンタン）、炭素原子2～4個を有する気体状のアルケン類（たとえば、アセチレン、プロパン、および1-ブチン）、気体状のジエン類（たとえばプロピジエン）、フッ素化炭化水素類およびそれらの混合物などがある。場合によっては、溶媒自体がコーティング材料の前駆体を構成していてもよい。

【0014】

コーティング材料のための有機金属錯体前駆体は、各種金属のアセチルアセトネートから選択することができ、反応条件に応じて各種タイプのコーティングを得ることが可能である。厳密に酸素を排除した状態にすれば、金属コーティングが得られる。酸化剤、たとえばO₂、H₂O₂またはNO₂などの存在下では、酸化物コーティングが得られる。銅または銅酸化物Cu₂Oのコーティングを得る場

合には、銅アセチルアセトネートまたは銅ヘキサフルオロアセチルアセトネートを使用するのが好適である。さらなる前駆体として、有機金属錯体前駆体に、コーティング材料の形成に与ることが可能などのような化合物を組み合わせてもよい。このものは第二の有機金属錯体であってもよいし、あるいは別の化合物であってもよく、その場合有機金属錯体化合物と反応性があってもなくてもよい。たとえば、例をあげてみると、アンモニアに溶解させた $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ を使用する場合で、溶媒のアンモニアは、 $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ 前駆体から窒化銅を形成させる時の反応剤としてもはたらく。したがって本発明の方法により、コアが直径が1 nmから1 μm の間のニッケル、シリカ、酸化鉄または SmCo_5 合金からなり、それに銅、酸化銅または窒化銅をコーティングした粒子を得ることができる。

【0015】

反応混合物中に存在する単一または複数の前駆体の化学的な転化は、前駆体の性質および反応性に応じて、加熱または化学反応によって行う。反応混合物が複数のコーティング材料前駆体を含んでいる場合には、複数の前駆体を同時に転化させることもできるし、順に転化させることもできるが、それは前駆体の性質と反応性に依存する。溶媒が前駆体の一つとなってもよい。

【0016】

本発明の方法を実施する一つの方法として、次のステップを実施する：

- ・ 溶媒 S_1 に溶解させたコーティング材料の前駆体の少なくとも1種を含む流体を調製し；
- ・ その流体を超臨界またはわずかに臨界未満の温度および圧力状態におき；
- ・ 前記の流体を、溶媒 S_2 に分散させたコーティングされる粒子と接触させ、前駆体を転化させるのに適した圧力および温度状態にその反応混合物を持っていくが、その間粒子は分散状態を保ち；
- ・ 反応混合物の圧力を低下させ、溶媒を除去する。

【0017】

本発明を実施する別の方法では、次のステップを実施する：

- ・ 溶媒 S_1 に溶解させたコーティング材料の前駆体の少なくとも1種を含む流体

を調製し；

- ・その流体を超臨界またはわずかに臨界未満の温度および圧力状態におき；
- ・前記の流体を、溶媒 S_2 に分散させたコーティングされる粒子と接触させ、その間粒子は分散状態を保つが、コーティング材料の単一または複数の前駆体と反応することができる1種以上の添加物を加え、次いで前駆体を転化させることが可能な圧力および温度状態にその反応混合物を持っていき；
- ・反応混合物の圧力を低下させ、溶媒を除去する。

【0018】

上記の実施方法のいずれにおいても、溶媒である S_1 と S_2 は同じであっても、異なってもよい。操作条件を改良するため、特に流体の臨界温度および臨界圧力を低下させるため、単一または複数の前駆体の溶解度を上げるため、あるいは単一または複数の前駆体の転化温度を下げるため、などの目的で流体に第三の溶媒を加えてもよい。これらの実施方法における変法は、流体を超臨界またはわずかに臨界未満の状態にする前に、前駆体を含む流体をコーティングされる粒子と接触させることにある。

【0019】

本発明を実施する第三の方法においては、コーティングされる粒子をその場で (*in situ*) 調製する。この場合反応流体には、1種以上の粒子の前駆体、および1種以上のコーティング材料の前駆体を含む。熱の作用によって転化される前駆体が使用でき、粒子の前駆体の転化温度がコーティング材料の前駆体の転化温度よりも低くなるようにする。またさらに、反応物質を追加して化学反応をさせることによって転化される前駆体を使用することも可能であるが、ただしこの場合、粒子の前駆体の転化が最初に起こらねばならない。

【0020】

この場合、以下のステップを実施する：

- ・溶媒 S_2 に溶解させた、コーティングされる粒子の前駆体の少なくとも1種を含む流体を調製し；
- ・前記の流体を超臨界またはわずかに臨界未満の温度および圧力状態におき；
- ・温度を上げるかまたは適当な反応物質を作用させることによって、単一または

複数の前駆体を変性させて粒子を形成させ、その形成した粒子は分散状態に保ち

；

- ・ 溶媒 S_1 に溶解させたコーティング材料の前駆体の少なくとも1種を含む流体を調製し；

- ・ コーティングされる粒子を含む流体を、コーティング材料の単一または複数の前駆体を含む流体と超臨界またはわずかに臨界未満の温度および圧力状態で接触させ、それらを十分に溶解させ、次いでこの反応混合物をコーティング材料の前駆体が転化するような状態におき；

- ・ その後、反応混合物の圧力を低下させ、溶媒を除去する。

【0021】

この実施方法では、反応混合物の性質を調節するために、各種流体に1種以上の追加の溶媒を加えることも可能である。同様に、もしそれが適しているのなら、粒子の前駆体を含む流体とコーティング材料の前駆体を含む流体とで、同一の溶媒を使用することも可能である。この実施方法ではいくつかの変法がある。粒子の前駆体は、熱処理によって転化させても、適当な反応剤を加えることで転化させてもよい。同様に、コーティング材料の前駆体も、熱処理によって転化させても、適当な反応剤を加えることで転化させてもよい。流体を超臨界またはわずかに臨界未満の状態に置くのも、それらの成分を全部合わせてからでもよいし、そのいくつかを含んでいる時でもよい。これら変法のすべてに共通する状態は、コーティング材料の前駆体を化学的に転化させる時には、反応混合物を超臨界またはわずかに臨界未満の状態にしておくことである。

【0022】

本発明の方法は粒子の上に何層かのコーティングを析出させる目的で実施してもよい。この目的のために必要なことは、反応混合物に、異なった反応性を有する数種類の前駆体を加えること、および、その反応混合物を、段階を追って前駆体の転化を起こさせるのに適した状態に次々とおいてやることである。

本発明の方法は連続法でもバッチ法でも実施できる。

【0023】

本発明を以下の実施例によりさらに詳しく説明する。しかしながら、本発明は

これらの実施例に限定されるものではなく、実施例は説明のために供されているのである。

【0024】

実施例1

酸化銅でコーティングしたニッケルビーズ

この実施例では、以下のものを使用した。

- ・平均粒径が3～5 μm のニッケルビーズ；
- ・酸化銅 Cu_2O の前駆体としての、銅ヘキサフルオロアセチルアセトネート、 $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ ；
- ・ステンレススチール製高压反応器。

【0025】

$\text{Cu}(\text{hfa})_2$ 前駆体とコーティングされるニッケル粉体をドライブレンドし、その混合物を高压反応器に仕込んだ。次いで、 CO_2 /エタノール液状混合物（モル組成80/20）を加えた。この全体を超臨界状態、すなわち温度130°C、圧力18MPaとして、確実に前駆体を十分に溶解させた。次いで、圧力を一定に保ちながら反応混合物を温度200°Cまで加熱し、この温度で60分保つと、 $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ の熱分解が完了し、 Cu_2O がニッケル粒子の上に析出した。このプロセスの間、ニッケル粒子は自然対流によって絶えず流動させておいた。この対流は反応器の上部と下部の間に温度勾配をつけることによって得られた。

【0026】

転化が終了したら酸化剤としての酸素を反応器に導入して、銅層を酸化させた。次いで、温度を一定に保ちながら反応器の圧力を低下させていくと、溶媒が除去され、溶媒による汚染のない乾燥したコーティング済み粉体を得られた。

【0027】

ニッケル粒子に施した酸化銅コーティングについては電子顕微鏡とX線を用いて調べた。コーティングの品質は電子エッチングをしてから、オージェ電子分光法により分析した。

【0028】

最初のコーティング前のニッケル粒子と最終コーティング後の粒子の粉体について磁力測定をすると、コーティングによって粒子の保磁力がかなり高くなっていることがわかった。

X線回折パターンから以下のような結果が得られた。

【0029】

【表1】

表1

d(Å)	強度	種類
2.46	100	Cu ₂ O
2.12	37	Cu ₂ O
2.03	10	Ni
1.75	42	Ni
1.50	27	Cu ₂ O
1.24	21	Ni

【0030】

これらの強度は、JCPDSファイルに記載された結晶学データ（特にd値およびこのパラメーターに関連する強度）と比較することによって得たものである。

【0031】

実施例2

酸化銅でコーティングしたSmCo₅合金ビーズ

実施例1と同様な操作方法を用い、同一の溶媒を使用し、同じ温度および圧力状態で、サマリウムコバルト合金を酸化銅でコーティングしたビーズを調製した。用いたSmCo₅粉体は篩別して20μmとしたものである。

SmCo₅粒子に施した酸化銅コーティングについては電子顕微鏡とX線を用いて調べた。SmCo₅粉体について磁力測定をすると、コーティングによってこの試料の保磁力が高くなっていることがわかった。

【0032】

実施例 3

酸化銅でコーティングしたシリカビーズ

実施例 1 と同様な操作方法を用い、同一の溶媒を使用し、同じ温度および圧力状態で、シリカでできていて酸化銅でコーティングしたビーズを調製した。

シリカ粒子に施した酸化銅コーティングについては電子顕微鏡と X 線を用いて調べた。

【0033】

実施例 4

銅でコーティングしたニッケルビーズ

臨界状態の CO_2 /エタノール混合物中で銅ヘキサフルオロアセチルアセトネート、 $\text{Cu}(\text{fha})_2$ の熱分解によってニッケルビーズ上に金属銅の層を析出させた。 $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ を前駆体として選択した理由は、このものが CO_2 /エタノール混合物への溶解度が高いためである。

出発物質として用いたのは市販品である。径が $3 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲のニッケルビーズを使用した。

【0034】

前駆体をコーティングされる粉体と混合し、その混合物をステンレススチール製の高圧容器に入れ、次いで CO_2 /エタノール混合物（モル組成 $80/20$ ）からなる溶媒を容器に加えた。この全体を超臨界状態（ $T = 130^\circ\text{C}$ 、 $P = 20 \text{ MPa}$ ）にして、前駆体を十分に溶解させた。圧力を一定に保ちながら温度を急激に上昇（ $\Delta T = 70^\circ\text{C}$ ）させることにより、前駆体を熱分解させてビーズをコーティングすることができた。容器に温度勾配をつけておくことで生じる自然対流によって、超臨界媒体中のビーズを絶えず流動させておいた。次いで、 CO_2 溶媒を加圧窒素で置換し、さらに不活性雰囲気下で反応混合物を放置して室温にまで戻した。溶媒上での圧力を下げるだけで、溶媒による汚染のない乾燥した粉体が得られた。

【0035】

ニッケル粒子上に施した金属銅のコーティングについては、電子顕微鏡と X 線を用いて調べた。

ニッケル粉体と最終的に得られた粉体について磁力測定をすると、コーティングによってこの試料の保磁力が高くなっていることがわかった。

【0036】

実施例5

銅でコーティングした酸化鉄ビーズ

第一段階として、溶媒がCO₂/エタノール混合物（モル組成80/20）である超臨界流体中で、酢酸鉄、Fe(ac)₂を分解させることにより酸化鉄粉体を調製した。

【0037】

酢酸鉄を含有するCO₂/エタノール（80/20）混合液を超臨界状態（T=100℃、P=200バール）にして、酢酸鉄を十分に溶解させた。急速に昇温（ΔT=70℃）させることによって、酢酸塩が熱分解して酸化鉄のビーズが生成した。容器に温度勾配をつけておくことで生じる自然対流によって、超臨界媒体中のビーズを絶えず流動させておいた。次いで、反応混合物を放置して室温にまで戻した。溶媒上での圧力を下げるだけで、溶媒による汚染のない乾燥した酸化鉄粉体を得られた。

【0038】

第二段階として、実施例4の操作手順にしたがって、銅ヘキサフルオロアセチルアセトネートを用いて、さきに得られた酸化鉄粉体をコーティングした。状態はつぎの通りである：T=130℃、P=180バール、ΔT=70℃。

酸化鉄粒子上に施した金属銅のコーティングについては、電子顕微鏡とX線を用いて調べた。

【0039】

実施例6

酸化鉄ビーズの調製と銅でのコーティングのその場での実施

銅ヘキサフルオロアセチルアセトネート（銅の前駆体）および酢酸鉄（酸化鉄ビーズの前駆体）をCO₂/エタノール（80/20）混合物中に加えた。この混合物をT=130℃、P=200バールの超臨界状態にして、それらの前駆体類を十分に溶解させた。酸化鉄の前駆体の分解温度の方が銅の前駆体のそれより

も低いので、まず酸化鉄の前駆体が分解して、小さな酸化鉄凝集体が生成した。その後で銅の前駆体の分解が起こり、生成した銅が、その場で生成した酸化鉄凝集体の上に析出した。

酸化鉄粒子上に施した金属銅のコーティングについては、電子顕微鏡とX線を用いて調べた。

【0040】

実施例7

ニッケルビーズ上にコーティングした窒化銅

銅の前駆体 $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ を直径が $3\sim 5\mu\text{m}$ の間のニッケルビーズと混合した。この混合物をステンレススチール製の高压容器に仕込み、液体アンモニア溶液を加えた。この全体を $T=160^\circ\text{C}$ 、 $P=20\text{MPa}$ の超臨界状態にして、前駆体を十分に溶解させた。圧力を一定に保ちながら温度を急激に上昇($\Delta T=40^\circ\text{C}$)させることによって、前駆体がアンモニア溶液と反応して、窒化銅が生成し、これがビーズをコーティングした。実施例1と同様にして、自然対流によって超臨界媒体中で、ビーズを絶えず流動させておいた。次いで NH_3 圧の下で、この反応混合物を放置して室温にまで戻し、さらに圧力を下げるだけで、溶媒による汚染のない乾燥したコーティング済み粉体を得られた。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Appl. No. PCT/FR 00/00771
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J2/00 B05D1/02 C23C18/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01J B05D C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 99 19085 A (SUNOL AYDIN K ; UNIV SOUTH FLORIDA (US)) 22 April 1999 (1999-04-22) page 3, line 10 - line 15 page 5 page 6, line 5 - page 7, line 20 page 8, line 19 - page 9, line 21	1-10, 13, 16
A	US 5 789 027 A (MCCARTHY THOMAS J ET AL) 4 August 1998 (1998-08-04) cited in the application the whole document	1,4-6
A	EP 0 453 107 A (UNIV COLORADO FOUNDATION) 23 October 1991 (1991-10-23) page 2, line 29 - page 3, line 3 table 1 page 4, line 36 - page 7, line 26	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 July 2000		Date of making of the international search report 28/07/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentstein 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010		Authorized officer Cubas Alcaraz, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No
PCT/FR 00/00771

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9919085 A	22-04-1999	AU 1995299 A	03-05-1999
US 5789027 A	04-08-1998	NONE	
EP 0453107 A	23-10-1991	US 4970093 A	13-11-1990
		AT 119215 T	15-03-1995
		DE 69107656 D	06-04-1995
		DE 69107656 T	05-10-1995
		JP 4228574 A	18-08-1992

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 2 2 F 1/02		B 2 2 F 1/02	F
G 1 1 B 5/712		G 1 1 B 5/712	
5/714		5/714	
(72)発明者	シェヴァリエ・ベルナルド		
	フランス国 エフ-33400 タレンス, リ		
	ュ エイチ ドゥ モンテラン, アプト		
	656, レジデンス ライレ		
(72)発明者	ウェル, フランソワ		
	フランス国 エフ-33127 マルチニヤ,		
	アヴェニュー ドゥ ロ ヴィヴ, 36		
(72)発明者	エトース, ジャン		
	フランス国 エフ-33610 セスタ, シェ		
	ミン ドゥ ブイレ, 7		
Fターム(参考)	4G004 BA00		
	4K018 AA07 AA11 BA04 BA05 BB01		
	BB05 BC28 BC32 BD01 BD02		
	BD10		
	4K044 AA06 AB01 BA12 BA21 BB11		
	BC06 CA12 CA14 CA23 CA24		
	CA29 CA53 CA62		
	5D006 BA07 BA08 EA01		